

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 29/149, 31/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/31882</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. September 1997 (04.09.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/00980 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 28. Februar 1997 (28.02.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 07 955.1 1. März 1996 (01.03.96) DE 196 47 348.9 15. November 1996 (15.11.96) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIEGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BAUR, Karl, Gerhard [DE/DE]; Ottweiler Strasse 22, D-67063 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE). STEIN, Frank [DE/DE]; Seebacher Strasse 3, D-67098 Bad Dürkheim (DE). RUST, Harald [DE/DE]; Dudostrasse 57, D-67435 Neustadt (DE). BREITSCHIEDL, Boris [DE/DE]; Trifelsring 61a, D-67117 Limburgerhof (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIEGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PREPARING 1,6 HEXANE DIOL WITH A LEVEL OF PURITY OVER 99 %		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,6-HEXANDIOL MIT EINER REINHEIT ÜBER 99 %		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention relates to a process for the preparation of 1,6 hexane diol from a carboxylic acid mixture containing adipic acid, 6-hydroxy caproic acid and, in small quantities, 1,4 cyclohexane diols. Said mixture is obtained as a by-product of the oxidation of cyclohexane into cyclohexanone/ cyclohexanol by water extraction of the reaction mixture. Said process involves esterification of the acids and hydrogenation. According to this process (a) the monocarboxylic acids and the dicarboxylic acids contained in the aqueous dicarboxylic acid mixture are reacted with a low-molecular alcohol to form the corresponding carboxylic acid esters; (b) the excess alcohol and low-boiling agents of the resultant esterification mixture are released in a first distillation stage; (c) separating into an ester fraction substantially free of 1,4 cyclohexane diols and a fraction containing at least the greater part of the 1,4 cyclohexane diols is carried out from the bottom product in a second distillation stage; (d) the ester fraction substantially free of 1,4 cyclohexane diols is catalytically hydrogenated; and (e) in a pure distillation stage 1,6 hexane diol is extracted from the hydrogenated discharge in a known manner.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Verfahren zur Herstellung von Hexandiol-1,6 aus einem Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure und geringe Mengen 1,4-Cyclohexandiol enthaltenden Carbonsäuregemisch, das als Nebenprodukt bei der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol durch Wassereextraktion des Reaktionsgemischs erhalten wird, durch Veresterung der Säuren und Hydrierung, wobei man a) die in dem wäßrigen Dicarbonsäuregemisch enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern umsetzt; b) das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Alkohol und Leichtsiedern befreit; c) aus dem Sumpfprodukt in einer zweiten Destillationsstufe eine Auftrennung in eine von 1,4-Cyclohexandiolen im wesentlichen freie Esterfraktion und eine zumindest den größeren Teil der 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Fraktion durchführt; d) die im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiolen freie Esterfraktion katalytisch hydriert; und e) in einer Reindestillationsstufe aus dem Hydrieraustrag in an sich bekannter Weise Hexandiol-1,6 gewinnt.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol mit einer Reinheit über 99 %

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol von mindestens 99 %iger Reinheit, das insbesondere im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiolen frei ist, aus einem Carbonsäuregemisch, das bei der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen und durch Wasserextraktion des Reaktionsgemisches erhalten wird durch Veresterung der Säuren, Auftrennung des Veresterungsgemisches in eine von 1,4-Cyclohexandiolen freie Esterfraktion und eine die 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Fraktion, Hydrierung der Esterfraktion und Reinigung des 1,6-Hexandiols durch Destillation.

1,6-Hexandiol stellt einen gesuchten Monomerbaustein dar, der überwiegend auf dem Polyester- und Polyurethansektor eingesetzt wird.

Die wäßrigen Lösungen von Carbonsäuren, die bei der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed, 1987, Vol. A8, S. 2/9) als Nebenprodukte entstehen, im folgenden Dicarbonsäurelösung (DCL) genannt, enthalten (berechnet wasserfrei in Gew.-%) im allgemeinen zwischen 10 und 40 % Adipinsäure, zwischen 10 und 40 % 6-Hydroxycapronsäure, zwischen 1 und 10 % Glutarsäure, zwischen 1 und 10 % 5-Hydroxyvaleriansäure, zwischen 1 und 5 % 1,2-Cyclohexandiole (cis und trans), zwischen 1 und 5 % 1,4-Cyclohexandiol (cis und trans), zwischen 2 und 10 % Ameisensäure sowie eine Vielzahl weiterer Mono- und Dicarbonsäuren, Ester, Oxo- und Oxa-Verbindungen, deren Einzelgehalte im allgemeinen 5 % nicht übersteigen. Beispielfhaft seien Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, 4-Hydroxybuttersäure und gamma-Butyrolacton genannt.

Aus DE 2 321 101 und DE-PSE 1 235 879 ist bekannt, diese wäßrigen Dicarbonsäurelösungen bei Temperaturen von 120 bis 300°C und Drucken von 50 bis 700 bar in Gegenwart überwiegend Kobalt enthaltender Katalysatoren zu 1,6-Hexandiol als Hauptprodukt zu hydrieren. Die Hydrier austräge werden bevorzugt destillativ aufgearbeitet. Dabei gelingt es auch mit extrem hohem Destillationsaufwand nicht oder nur unvollständig, die bei der Hydrierung nicht veränderten 1,4-Cyclohexandiole von 1,6-Hexandiol zu

BESTÄTIGUNGSKOPIE

trennen, so daß sich die 1,4-Cyclohexandiole, die anfänglich bereits in der DCL enthalten waren, mit einem Gehalt von im allgemeinen 2 bis 5 Gew.-% im 1,6-Hexandiol wiederfinden.

5 Um diesem Problem zu begegnen sind einige Lösungsansätze bekannt:

In US 3 933 930 wird die Umsetzung von 1,4-Cyclohexandiol in wäßrigen Lösungen von Adipinsäure und 6-Hydroxycapronsäure zu Cyclohexanol, Cyclohexan und/oder Cyclohexen beschrieben, indem  
10 das Gemisch katalytisch vorhydriert wird. Dieses Verfahren bedarf des Einsatzes zweier verschiedener Hydrierkatalysatoren, eines für die Vorhydrierung, eines für die eigentliche Carbonsäurehydrierung und ist daher aufwendig.

15 Nach DE-OS 2 060 548 wird sehr reines 1,6-Hexandiol durch Kristallisation gewonnen. Auch dieses Verfahren ist sehr aufwendig und außerdem mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden.

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von hochreinem 1,6-Hexandiol besteht darin, anstelle von DCL reine Adipinsäure oder reine  
20 Adipinsäureester zu hydrieren (K. Weissmehl, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH-Verlagsgemeinschaft Weinheim, 4. Auflage, Seite 263, 1994). Reine Adipinsäure ist jedoch im Vergleich zu DCL sehr teuer. Ferner ist das Carbonsäuregemisch, das  
25 bei der Cyclohexanoxidation anfällt, ein Abfallprodukt, das auch aus Umweltschutzgesichtspunkten einer stofflichen Verwendung zugeführt werden sollte.

Es bestand daher die Aufgabe, ein neues Verfahren zu entwickeln,  
30 bei dem man 1,6-Hexandiol mit hoher Reinheit, in hoher Ausbeute und vertretbarem Aufwand aus DCL gewinnen kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Hexandiol-1,6 aus einem Adipinsäure,  
35 6-Hydroxycapronsäure und in geringen Mengen 1,4-Cyclohexandiole enthaltenden Carbonsäuregemisch, das als Nebenprodukt bei der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen und durch Wasserextraktion des Reaktionsgemischs erhalten wird, durch Veresterung der  
40 Säuren und Hydrierung, wobei man

a) die in dem wäßrigen Dicarbonsäuregemisch enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren mit einem niedermolekularen Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern umsetzt,

- b) das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten Destillationsstufe von überschüssigem Alkohol und Leichtsiedern befreit,
- c) aus dem Sumpfprodukt in einer zweiten Destillationsstufe eine Auftrennung in eine von 1,4-Cyclohexandiolen im wesentlichen freie Esterfraktion und eine zumindest den größeren Teil der 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Fraktion durchführt,
- d) die im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiolen freie Esterfraktion katalytisch hydriert und
- e) in einer Reindestillationsstufe aus dem Hydrieraustrag in an sich bekannter Weise Hexandiol-1,6 gewinnt.

Es war überraschend, daß bei der Trennung der durch die Veresterung der in der DCL enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren entstandenen Estergemische, die 1,4-Cyclohexandiole, die ja ebenfalls mit Carbonsäuren verestert vorliegen können, so abgetrennt werden können, daß nach Hydrierung und Aufarbeitung dem verbleibenden sehr geringen 1,4-Cyclohexandiolgehalt im 1,6-Hexandiol keine praktische Bedeutung mehr zukommt. Wegen der zu trennenden komplizierten Stoffgemische war es überraschend, daß es gelang, die 1,4-Cyclohexandiole oder deren Ester, z.B. trotz der ungünstigen Siedepunktverhältnisse und der zu befürchtenden Azeotropbildung, praktisch vollständig von den für die Hydrierung zu 1,6-Hexandiol verwendeten C<sub>6</sub>-Estern abzutrennen.

Die Veresterung kann ohne Zusatz von Katalysatoren bevorzugt unter Einwirkung von Katalysatoren durchgeführt werden. Als niedermolekulare Alkohole kommen in der Regel solche mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere Alkanole mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht. Auch Dirole wie Butandiol oder Pentandiol kommen prinzipiell in Betracht.

Die technisch bevorzugten für die Veresterung zu verwendenden Alkohole sind n- oder i-Butanol und insbesondere Methanol.

Im Falle der Veresterung mit Methanol (Variante A) geht man so vor, daß man in der Destillationsstufe c) eine im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiolen freie Carbonsäuremethylesterfraktion am Kopf der Kolonne und eine die Hochsieder und die 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Sumpffraktion gewinnt und die Carbonsäuremethylesterfraktion in der Hydrierstufe (d) katalytisch hydriert.

Wird n- oder i-Butanol zur Veresterung verwendet (Variante B), werden in der Destillationsstufe c) die 1,4-Cyclohexandiole mit den Leichtsiedern über Kopf abgetrennt und man gewinnt die Carbonsäurebutylester als Seitenabzug oder als diese enthaltenden Sumpf mit nachfolgender Einleitung in die Hydrierstufe (d). Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit seinen Varianten A (Fig. 1) und Variante B (Fig. 2) wie folgt allgemein erläutert (wobei die Begriffe über Kopf bzw. als Sumpf jeweils den Abzug oberhalb bzw. unterhalb des Zulaufs bedeuten):

10

## Variante A

Wie in Fig. 1 dargestellt, wird die Dicarbonsäurelösung (DCL), gegebenenfalls nach Entwässerung, zusammen mit einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkohol, vorzugsweise Methanol, in den Veresterungsreaktor R<sub>1</sub> eingespeist, wo die Carbonsäuren verestert werden. Das erhaltene Veresterungsgemisch gelangt dann in Kolonne K<sub>1</sub>, in der der überschüssige Alkohol (ROH), Wasser und Leichtsieder (LS) über Kopf abdestilliert und das Estergemisch (EG) als Sumpf abgezogen und in die Fraktionierkolonne K<sub>2</sub> eingespeist wird. In dieser Kolonne wird das Gemisch in einer im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiolen freie Esterfraktion (EF) und eine Sumpffraktion, bestehend aus Hochsiedern (HS) und 1,4-Cyclohexandiolen (1,4-CHDO), fraktioniert. Die Esterfraktion (EF) wird dann in dem Hydrierreaktor R<sub>2</sub> katalytisch hydriert und das Hydriergemisch in der Destillationskolonne K<sub>3</sub> in Alkohol (ROH), Leichtsieder (LS) und reines 1,6-Hexandiol aufgetrennt.

## Variante B

30

Verwendet man zur Veresterung Alkohole mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere n- oder i-Butanol, unterscheidet sich das Verfahren gemäß Fig. 2 nur insofern, als in der Fraktionskolonne K<sub>2</sub> das Estergemisch (EG) in ein Kopfprodukt von Niedrigsiedern (NS), die die 1,4-Cyclohexandiole (1,4-CHDO) enthalten, und eine im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiol freie Esterfraktion (EF) aufgetrennt wird, die man als Seitenfraktion oder als die Esterfraktion enthaltenden Sumpf gewinnt und in die Hydrierstufe (R<sub>2</sub>) einspeist.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im einzelnen wie folgt näher erläutert. Dabei sind gemäß Fig. 3 die einzelnen Verfahrensschritte in weitere Stufen aufgeschlüsselt, wobei die Stufen 2, 3, 4, 5, 6, 7 für das Verfahren essentiell sind und die Stufen 3 und 4 sowie 6 und 7 auch zusammengefaßt werden können. Die Stufen

8, 9, 10 und 11 sind fakultativ, aber zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegebenenfalls sinnvoll.

Die Dicarbonsäurelösung (DCL) ist im allgemeinen eine wäßrige Lösung mit einem Wasseranteil von 20 bis 80 %. Da eine Veresterungsreaktion eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, ist es meist sinnvoll, insbesondere bei Veresterung mit z.B. Methanol, vorhandenes Wasser vor der Reaktion zu entfernen, vor allem, wenn während der Veresterungsreaktion Wasser nicht, z.B. nicht azeotrop, entfernt werden kann. Die Entwässerung in Stufe 1 kann z.B. mit einem Membransystem erfolgen, oder bevorzugt durch eine Destillationsapparatur, bei der bei 10 bis 250°C, bevorzugt 20 bis 200°C, besonders bevorzugt 30 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 1500 mbar, bevorzugt 5 bis 1100 mbar, besonders bevorzugt 20 bis 1000 mbar Wasser über Kopf und höhere Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und 1,4-Cyclohexandiole über Sumpf abgetrennt werden. Die Sumpftemperatur wird dabei bevorzugt so gewählt, daß das Sumpfprodukt flüssig abgezogen werden kann. Der Wassergehalt im Sumpf der Kolonne kann 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.% betragen.

Die Abtrennung des Wassers kann so erfolgen, daß das Wasser überwiegend säurefrei erhalten wird, oder man kann die in der DCL enthaltenen niederen Monocarbonsäuren - im wesentlichen Ameisensäure - zum größten Teil mit dem Wasser abdestillieren, damit diese in der Veresterung keinen Veresterungsalkohol binden.

Dem Carbonsäurestrom aus der Stufe 1 wird ein Alkohol mit 1 bis 10 C-Atomen zugemischt, gemäß Variante A Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, d.s. Methanol, Ethanol, Propanol oder iso-Propanol, bevorzugt Methanol, gemäß Variante B Alkohole mit 4 bis 10, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol und i-Pentanol.

Das Mischungsverhältnis Alkohol zu Carbonsäurestrom (Massenverhältnis) kann von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,2 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 betragen.

Dieses Gemisch gelangt als Schmelze oder Lösung in den Reaktor der Stufe 2, in dem die Carbonsäuren mit dem Alkohol verestert werden. Die Veresterungsreaktion kann bei 50 bis 400°C, bevorzugt bei 70 bis 300°C, besonders bevorzugt bei 90 bis 200°C durchgeführt werden. Es kann ein äußerer Druck angelegt werden, bevorzugt wird die Veresterung aber unter Eigendruck des Reaktionssystems durchgeführt. Als Veresterungsapparat kann dabei ein Rührkessel oder Strömungsrohr oder es können jeweils mehrere verwendet werden. Die für die Veresterung notwendige Verweilzeit

liegt zwischen 0,3 und 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 5 Stunden. Die Veresterungsreaktion kann ohne Zusatz eines Katalysators ablaufen; bevorzugt wird aber zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein Katalysator zugesetzt. Dabei kann es sich um einen 5 homogen gelösten oder um einen festen Katalysator handeln. Als homogene Katalysatoren seien beispielhaft Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure, Heteropolysäuren wie Wolframatophosphorsäure oder Lewissäuren wie Aluminium-, Vanadium-, Titan-, Bor-Verbindungen genannt. Bevor- 10 zugt sind Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure. Das Gew.-Verhältnis von homogenem Katalysator zu Carbonsäureschmelze beträgt in der Regel 0,0001 bis 0,5, bevorzugt 0,001 bis 0,3.

Als feste Katalysatoren sind saure oder supersaure Materialien, 15 z.B. saure und supersaure Metalloxide wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder Schichtsilikate oder Zeolithe, die alle zur Säureverstärkung mit Mineralsäureresten wie Sulfat oder Phosphat dotiert sein können, oder organische Ionentauscher mit Sulfonsäure-, oder Carbonsäuregruppen geeignet. Die festen Katalysatoren können als Fest- 20 bett angeordnet oder als Suspension eingesetzt werden.

Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird zweckmäßig kontinuierlich z.B. durch eine Membran oder destillativ entfernt.

25 Die Vollständigkeit des Umsatzes der in der Carbonsäureschmelze vorhandenen freien Carboxylgruppen wird mit der nach der Reaktion gemessenen Säurezahl (mg KOH/g) festgestellt. Sie beträgt, abzüglich der gegebenenfalls zugesetzten Säure als Katalysator, 0,01 bis 50, bevorzugt 0,1 bis 10. Dabei liegen nicht alle im System 30 vorhandenen Carboxylgruppen als Ester des eingesetzten Alkohols vor, sondern ein Teil kann in Form von dimeren oder oligomeren Estern, z.B. mit dem OH-Ende der Hydroxycapronsäure vorliegen.

Das Veresterungsgemisch wird in Stufe 3, ein Membransystem oder 35 bevorzugt eine Destillationskolonne, eingespeist. Wurde zur Veresterungsreaktion eine gelöste Säure als Katalysator eingesetzt, wird das Veresterungsgemisch zweckmäßig mit einer Base neutralisiert, wobei pro Säureäquivalent des Katalysators 1 bis 1,5 Basenäquivalente zugesetzt werden. Als Basen werden in der 40 Regel Alkali- oder Erdalkalimetalloxide, -Carbonate, -Hydroxyde oder -Alkoholate, oder Amine in Substanz oder in dem Veresterungsalkohol gelöst verwendet.

Wird in Stufe 3 eine Kolonne verwendet, so erfolgt der Zulauf 45 zur Kolonne bevorzugt zwischen dem Kopf- und dem Sumpfstrom. Über Kopf wird bei Drücken von 1 bis 1500 mbar, bevorzugt 20 bis 1000 mbar, besonders bevorzugt 40 bis 800 mbar und Temperaturen



zwischen 0 und 150°C, bevorzugt 15 und 90°C, und insbesondere 25 und 75°C der überschüssige Veresterungsalkohol ROH, Wasser sowie z.B. entsprechende Ester der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure abgezogen. Dieser Strom kann entweder verbrannt oder 5 bevorzugt in der Stufe 11 weiter aufgearbeitet werden.

Als Sumpf wird ein Estergemisch erhalten, das vorwiegend aus den Estern des eingesetzten Alkohols ROH mit Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure und Glutarsäure, Hydroxycarbonsäuren, wie 6-Hydroxy-  
10 capronsäure und 5-Hydroxyvaleriansäure, sowie aus Oligomeren und freien bzw. veresterten 1,4-Cyclohexandiolen besteht. Es kann sinnvoll sein, einen Restgehalt von Wasser und/oder Alkohol ROH bis je 10 Gew.-% im Estergemisch zuzulassen. Die Sumpf-  
15 temperatures betragen 70 bis 250°C, bevorzugt 80 bis 220°C, besonders bevorzugt 100 bis 190°C.

Der weitgehend von Wasser und Veresterungsalkohol ROH befreite Strom aus Stufe 3 wird in die Stufe 4 eingespeist. Dabei handelt es sich um eine Destillationskolonne, bei der der Zulauf im  
20 allgemeinen zwischen den leichtsiedenden Komponenten und den schwersiedenden Komponenten erfolgt. Die Kolonne wird bei Temperaturen von 10 bis 300°C, bevorzugt 20 bis 270°C, besonders bevorzugt 30 bis 250°C und Drucken von 1 bis 1000 mbar, bevorzugt 5 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 10 bis 200 mbar, betrieben.

25 Nach Variante A, d.h. der Veresterung mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoholen, insbesondere Methanol, wird nun der Strom aus Stufe 3 in eine zu hydrierende Kopffraktion und eine die 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Sumpffraktion getrennt.

30 Die Kopffraktion besteht überwiegend aus Restwasser und Restalkohol ROH, Estern des Alkohols ROH mit Monocarbonsäuren, überwiegend C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, Estern mit Hydroxycarbonsäuren, wie 6-Hydroxycapronsäure, 5-Hydroxyvaleriansäure, sowie vor allem  
35 den Diestern mit Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure, ferner 1,2-Cyclohexandiolen, Caprolacton und Valerolacton.

Die genannten Komponenten können zusammen über Kopf abgetrennt  
40 und in die Hydrierung (Stufe 5) eingeschleust werden oder in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in der Kolonne in einen Kopfstrom, der überwiegend Restwasser und Restalkohol sowie die oben erwähnten Ester der C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren enthält und einen Seitenstrom, der überwiegend die oben erwähnten Ester  
45 der C<sub>6</sub>-Carbonsäuren und Dicarbonsäuren enthält, die dann in die Hydrierung gelangen, aufgetrennt werden.

## 8

Die schwersiedenden Komponenten des Stromes aus Stufe 4, überwiegend bestehend aus 1,4-Cyclohexandiolen oder deren Ester, dimeren oder oligomeren Estern sowie nicht näher definierten z.T. polymeren Bestandteilen der DCL, werden über den Abtriebsteil der Kolonne abgetrennt. Diese können zusammen anfallen oder so, daß über einen Seitenstrom der Kolonne im Abtriebsteil vorwiegend die 1,4-Cyclohexandiole und über Sumpf der Rest abgetrennt werden. Die so gewonnenen 1,4-Cyclohexandiole können z.B. als Ausgangsstoff für Wirkstoffe Verwendung finden. Die schwersiedenden Komponenten, mit oder ohne den Gehalt an 1,4-Cyclodiolen, können entweder verbrannt werden oder in einer bevorzugten Ausführungsform zur sog. Umesterung in die Stufe 8 gelangen.

Nach Variante B, d.h. der Veresterung mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoholen, insbesondere n- oder i-Butanol, kann der Strom aus Stufe 3 in der Stufe 4 in eine die 1,4-Cyclohexandiole enthaltene Kopffraktion, einen vorwiegend die C<sub>6</sub>-Ester enthaltenden Seitenstrom, der in die Hydrierung gelangt und Hochsieder enthaltenden Sumpfstrom, der gegebenenfalls in die Stufe 8 gelangen kann, aufgetrennt werden.

Die Kopffraktion besteht überwiegend aus Restalkohol ROH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Monoestern des Alkohols ROH, Valerolacton und 1,2- und 1,4-Cyclohexandiolen.

Der Seitenstrom enthält überwiegend Diester von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure sowie Monoester der 5-Hydroxyvaleriansäure und 6-Hydroxycaprinsäure. Dieser Seitenstrom kann entweder oberhalb oder auch unterhalb der Zulaufstelle der Kolonne entnommen werden und in die Hydrierung (Stufe 5) eingesleust werden.

Der Sumpfstrom mit oligomeren Estern und sonstigen Hochsiedern kann analog der Variante A entweder verbrannt oder vorteilhaft in die Stufe 8 gelangen.

Nach einer weiteren Ausführungsform werden in der Stufe 4 die C<sub>6</sub>-Ester zusammen mit entweder dem Sumpfstrom abgetrennt und dann, in einer weiteren Kolonne, entweder als Sumpfprodukt von der bereits beschriebenen Kopffraktion, die überwiegend aus Restalkohol ROH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Monoestern des Alkohols ROH, Valerolacton und 1,2- und 1,4-Cyclohexandiolen besteht, oder als Kopfstrom von den Hochsiedern abgetrennt.

Die von 1,4-Cyclohexandiole freie oder praktisch freie Fraktion der Stufe 4, entweder der Gesamtstrom oder der hauptsächlich Ester der C<sub>6</sub>-Säuren enthaltende Seitenstrom, wird in die Hydrierstufe 5 geleitet.

5

Die Stufen 3 und 4 können, insbesondere wenn nur kleinere Mengen verarbeitet werden, zusammengefaßt werden. Dazu kann beispielsweise in einer absatzweise durchgeführten fraktionierten Destillation der C<sub>6</sub>-Esterstrom gewonnen werden, wiederum ohne

10 daß 1,4-Cyclohexandiole in den zur Hydrierung geführten Strom gelangen.

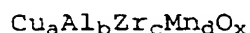
Die Hydrierung erfolgt katalytisch entweder in der Gas- oder Flüssigphase. Als Katalysatoren kommen prinzipiell alle zur

15 Hydrierung von Carbonylgruppen geeigneten homogenen und heterogenen Katalysatoren wie Metalle, Metalloxide, Metallverbindungen oder Gemische daraus in Betracht. Beispiele für homogene Katalysatoren sind z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/1c, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1980, S. 45 -  
20 67) und Beispiele für heterogene Katalysatoren sind z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/1c, S. 16 bis 26 beschrieben.

Man verwendet bevorzugt Katalysatoren, die eines oder mehrere der  
25 Elemente aus den Nebengruppen I. und VI. bis VIII. des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kupfer, Chrom, Molybdän, Mangan, Rhenium, Ruthenium, Kobalt, Nickel und Palladium, besonders bevorzugt Kupfer, Kobalt oder Rhenium enthalten.

30 Die Katalysatoren können allein aus den Aktivkomponenten bestehen oder die Aktivkomponenten können auf Trägern aufgebracht sein. Als Trägermaterialien eignen sich z.B. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, BaO und MgO oder Mischungen daraus.

35 Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, wie sie in EP 0 552 463 beschrieben sind. Dies sind Katalysatoren, die in der oxidischen Form die Zusammensetzung



40

besitzen, wobei  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$ ,  $a > b/2$ ,  $b > a/4$ ,  $a > c$  und  $a > d$  gilt und  $x$  die zur Wahrung der Elektronenneutralität pro Formeleinheit erforderliche Anzahl von Sauerstoffionen bezeichnet. Die Herstellung dieser Katalysatoren kann beispielsweise  
45 nach den Angaben der EP 552 463 durch Fällung von schwerlöslichen Verbindungen aus Lösungen erfolgen, welche die entsprechenden Metallionen in Form ihrer Salze enthalten. Geeignete

Salze sind beispielsweise Halogenide, Sulfate und Nitrate. Als Fällungsmittel eignen sich alle Agenzien, die zur Bildung solcher unlöslicher Zwischenstufen führen, die sich durch thermische Behandlung in die Oxide überführen lassen. Besonders geeignete  
5 Zwischenstufen sind die Hydroxide und Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, so daß man als besonders bevorzugte Fällungsmittel Alkalicarbonat oder Ammoniumcarbonat einsetzt. Wichtig für die Herstellung der Katalysatoren ist die thermische Behandlung der Zwischenstufen bei Temperaturen zwischen 500°C und 1000°C. Die  
10 BET-Oberfläche der Katalysatoren liegt zwischen 10 und 150 m<sup>2</sup>/g.

Bevorzugt werden Heterogenkatalysatoren verwendet, die entweder fest angeordnet oder als Suspension eingesetzt werden. Wird die Hydrierung in der Gasphase und über fest angeordnetem Katalysator  
15 durchgeführt, werden im allgemeinen Temperaturen von 150 bis 300°C bei Drücken von 1 bis 100 bar, bevorzugt 15 bis 70 bar angewandt. Dabei wird zweckmäßig mindestens so viel Wasserstoff als Hydriermittel und Trägergas verwendet, daß Edukte, Zwischenprodukte und Produkte während der Reaktion nie flüssig werden. Der überschüs-  
20 sige Wasserstoff wird vorzugsweise im Kreis geführt, wobei ein kleiner Teil als Abgas zur Entfernung von Inerten wie z.B. Methan ausgeschleust werden kann. Es können dabei ein Reaktor oder mehrere Reaktoren hintereinander geschaltet verwendet werden.

25 Erfolgt die Hydrierung in der Flüssigphase mit fest angeordnetem oder suspendiertem Katalysator, so wird sie im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C, bevorzugt 120 und 300°C und Drücken von 30 bis 350 bar, bevorzugt 40 bis 300 bar durchgeführt.

30 Die Hydrierung kann in einem Reaktor oder mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Die Hydrierung in Flüssigphase über ein Festbett kann man sowohl in Riesel- als auch Sumpffahrweise durchführen. Nach einer bevorzugten  
35 Ausführungsform verwendet man mehrere Reaktoren, wobei im ersten Reaktor der überwiegende Teil der Ester hydriert wird und der erste Reaktor bevorzugt mit Flüssigkeitskreislauf zur Wärmeabfuhr und der oder die nachfolgenden Reaktoren bevorzugt ohne Umlauf zur Vervollständigung des Umsatzes betrieben werden.

40 Die Hydrierung kann diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich erfolgen.

Der Hydrieraustrag besteht im wesentlichen aus 1,6-Hexandiol und  
45 dem Alkohol ROH. Weitere Bestandteile sind, vor allem falls der gesamte leichtsiedende Strom der Stufe 4 gemäß Variante A eingesetzt wurde, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Cyclohexandiole

sowie kleine Mengen von Monoalkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen und Wasser.

Dieser Hydrier austrag wird in der Stufe 6, die z.B. ein Membran-  
5 system oder bevorzugt eine Destillationskolonne ist, in den  
Alkohol ROH, der zusätzlich den größten Teil der weiteren leicht-  
siedenden Komponenten enthält und einen Strom, der überwiegend  
1,6-Hexandiol neben 1,5-Pentandiol und den 1,2-Cyclohexandiolen  
enthält, aufgetrennt. Dabei werden bei einem Druck von 10 bis  
10 1500 mbar, bevorzugt 30 bis 1200 mbar, besonders bevorzugt 50  
bis 1000 mbar Kopftemperaturen von 0 bis 120°C, bevorzugt 20 bis  
100°C, besonders bevorzugt 30 bis 90°C sowie Sumpftemperaturen von  
100 bis 270°C, bevorzugt 140 bis 260°C, besonders bevorzugt 160  
bis 250°C eingestellt. Der leichtsiedende Stoffstrom kann entweder  
15 direkt in die Veresterung der Stufe 2 zurückgeführt werden oder  
in die Stufe 8 oder in die Stufe 11 gelangen.

Der 1,6-Hexandiol enthaltene Stoffstrom wird in der Stufe 7  
in einer Kolonne gereinigt. Dabei werden 1,5-Pentandiol, gegebe-  
20 nenfalls die 1,2-Cyclohexandiole, sowie weitere eventuell vorhan-  
dene Leichtsieder, über Kopf abgetrennt. Sollen die 1,2-Cyclo-  
hexandiole und/oder 1,5-Pentandiol als zusätzliche Wertprodukte  
gewonnen werden, so können diese in einer weiteren Kolonne aufge-  
trennt werden. Über den Sumpf werden eventuell vorhandene Hoch-  
25 sieder ausgeschleust. 1,6-Hexandiol wird mit einer Reinheit von  
mindestens 99 % aus einem Seitenstrom der Kolonne entnommen. Da-  
bei werden bei Drücken von 1 bis 1000 mbar, bevorzugt 5 bis 800  
mbar, besonders bevorzugt 20 bis 500 mbar Kopftemperaturen von 50  
bis 200°C, bevorzugt 60 bis 150°C und Sumpftemperaturen von 130  
30 bis 270°C, bevorzugt 150 bis 250°C eingestellt.

Sollen nur kleinere Mengen 1,6-Hexandiol hergestellt werden,  
so können die Stufen 6 und 7 auch in einer diskontinuierlichen  
fraktionierten Destillation zusammengefaßt werden.

35 Um das erfindungsgemäße Verfahren möglichst wirtschaftlich zu  
betreiben, ist es sinnvoll, den Veresterungsalkohol ROH zurück-  
zugewinnen und immer wieder zur Veresterung einzusetzen. Dazu  
kann der vorwiegend den Alkohol ROH, beispielsweise Methanol ent-  
40 haltende Strom aus Stufe 3 und/oder 6 in der Stufe 11 aufgearbei-  
tet werden. Zu diesem Zweck wird vorteilhaft eine Kolonne  
verwendet, in der Komponenten, die leichter siedeln als der  
Alkohol ROH über Kopf, Wasser und Komponenten, die höher siedeln  
als der Alkohol ROH, über Sumpf vom Alkohol ROH, der in einem  
45 Seitenstrom gewonnen wird, abgetrennt werden. Die Kolonne wird

zweckmäßig bei 500 bis 5000 mbar, bevorzugt bei 800 bis 3000 mbar, betrieben.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungs-  
5 gemäßen Verfahrens wird der hochsiedende Strom aus Stufe 4 (gemäß Variante A) zur Erhöhung der Gesamtausbeute an 1,6-Hexandiol bezogen auf eingesetzte Adipinsäure und 6-Hydroxycapronsäure in der eingesetzten DCL, verwendet. Dazu wird in der Stufe 8 der Anteil an dimeren und oligomeren Estern der Adipinsäure bzw.  
10 Hydroxycapronsäure mit weiteren Mengen des Alkohols ROH in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Das Gew.-Verhältnis von Alkohol ROH und dem Sumpfstrom aus Stufe 4 beträgt zwischen 0,1 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5. Als Katalysatoren eignen sich prinzipiell die bereits für die Ver-  
15 esterung in Stufe 2 beschriebenen. Bevorzugt werden jedoch Lewis-säuren eingesetzt. Beispiele hierzu sind Verbindungen oder Komplexe des Aluminiums, Zinns, Antimons, Zirkons oder Titans, wie Zirkoniumacetylacetonat oder Tetraalkyltitanate, z.B. Tetraisopropyltitanat, die in Konzentrationen von 1 bis 10000 ppm, bevor-  
20 zugt 50 bis 6000 ppm, besonders bevorzugt 100 bis 4000 ppm, bezogen auf das Umesterungsgemisch, angewandt werden. Besonders bevorzugt hierbei sind Titanverbindungen.

Die Umesterung kann absatzweise oder kontinuierlich, in einem  
25 Reaktor oder mehreren Reaktoren, in Reihe geschalteten Rührkesseln oder Rohrreaktoren bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C, bevorzugt 120 bis 270°C, besonders bevorzugt 140 bis 240°C und den sich dabei einstellenden Eigendrücken, durchgeführt werden. Die benötigten Verweilzeiten liegen bei 0,5 bis 10 Stunden,  
30 bevorzugt bei 1 bis 4 Stunden.

Dieser Strom aus der Stufe 8 läßt sich im Falle der Veresterung mit Methanol z.B. wieder in die Stufe 3 einschleusen. Zur Vermeidung von Aufpegelungen, vor allem von 1,4-Cyclohexandiolen, muß  
35 dann absatzweise oder kontinuierlich ein Teilstrom der Hochsieder aus Stufe 4 ausgeschleust werden. Eine andere Möglichkeit ist, den Strom aus Stufe 8 nicht in Stufe 3 zurückzuführen, sondern ihn, analog zur Stufe 3, in einer Stufe 9 in vorwiegend Alkohol ROH, der dann wieder in die Stufe 2, 8 oder 11 gelangen kann, und  
40 einen Strom, der die Ester enthält, aufzutrennen.

Dieser Esterstrom kann prinzipiell (mit der Maßgabe der Vermeidung von Aufpegelungen der 1,4-Cyclohexandiole) in die Stufe 4 zurückgeführt werden oder wird bevorzugt in eine weitere Stufe  
45 10, in die Ester der C<sub>6</sub>-Säuren und, mengenmäßig eher unbedeutend, in die Ester der C<sub>5</sub>-Säuren einerseits, die entweder in die Stufe 4 oder direkt in die Stufe 5 eingeschleust werden können und Hoch-

## 13

sieder andererseits, die die 1,4-Cyclohexandiole enthalten, aufgetrennt, worauf die Hochsieder ausgeschleust werden.

Auf diese Weise lassen sich Ausbeuten an 1,6-Hexandiol von über 5 95 %, bei Reinheiten von über 99 % erzielen.

Das neue Verfahren erlaubt somit in wirtschaftlicher Weise aus einem Abfallprodukt hochreines 1,6-Hexandiol mit hoher Ausbeute zu gewinnen.

10

Das Verfahren wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert aber in keiner Weise eingeschränkt.

Beispiel (Variante A)

15

Stufe 1 (Entwässerung):

0,1 kg/h Dicarbonsäurelösung (bestehend im wesentlichen aus Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, 1,4-Cyclohexandiol, Glutar-  
20 säure, 5-Hydroxyvaleriansäure, Ameisensäure, Wasser) wurden kontinuierlich in eine Destillationsapparatur (dreibödige Glockenbodenkolonne mit außenliegendem Öl-Heizkreislauf, Öltemperatur 150°C, Bodenvolumen je ca. 25 ml, Zulauf über den Glockenböden,) mit aufgesetzter Füllkörperkolonne (ca. 4 theoretische  
25 Trennstufen, kein Rücklauf am Kopf) destilliert. Als Kopfprodukt wurden 0,045 kg/h erhalten mit einem Ameisensäuregehalt im Wasser von ca. 3 %. Im Sumpfstrom (5,5 kg) betrug der Wassergehalt ca. 0,4 %.

30 Stufe 2 (Veresterung):

5,5 kg/h des Sumpfstroms aus Stufe 1 wurden mit 8,3 kg/h Methanol und 14 g/h Schwefelsäure kontinuierlich in einem Rohrreaktor (1  
0,7 m, Ø 1,8 cm, Verweilzeit 2,7 h) umgesetzt. Die Säurezahl des  
35 Austrags abzüglich Schwefelsäure betrug ca. 10 mg KOH/g.

Stufe 3 (Entfernen überschüssigen Alkohols und von Wasser):

In einer 20 cm Füllkörperkolonne wurde der Veresterungsstrom aus  
40 Stufe 2 destilliert (1015 mbar, 65°C Kopftemperatur, bis 125°C Sumpftemperatur). Über Kopf wurden 7,0 kg abgezogen. Als Sumpfprodukt wurden 6,8 kg erhalten.

45

## 14

Stufe 4 (Fraktionierung; 1,4-Cyclohexandiolabtrennung):

In einer 50 cm Füllkörperkolonne wurde der Sumpfstrom aus Stufe 3 fraktioniert destilliert (1 mbar, 70-90°C Kopftemperatur, bis  
5 180°C Sumpftemperatur). Der Sumpf (1,9 kg) enthielt praktisch alle 1,4-Cyclohexandiole.

Als Leichtsieder wurden 0,6 kg abdestilliert (1,2-Cyclohexandiole, Valerolacton, 5-Hydroxyvaleriansäuremethylester, Glutar-  
10 säuredimethylester, Bernsteinsäuredimethylester u.a.). Als überwiegend Adipinsäuredimethylester und 6-Hydroxycapronsäuremethylester enthaltende Fraktion wurden 4,3 kg erhalten.

Der die Esterfraktion darstellende Kopfstrom wird in Hydrier-  
15 stufe 5 geleitet.

Stufe 5 (Hydrierung):

4,3 kg der C<sub>6</sub>-Esterfraktion aus Stufe 4 wurden kontinuierlich in  
20 einem 25-ml-Reaktor an einem Katalysator hydriert (Katalysator, 70 Gew.-% CuO, 25 Gew.-% ZnO, 5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), der zuvor im Wasserstoffstrom bei 180°C aktiviert worden war. Der Zulauf betrug 20 g/h, der Druck 220 bar und die Temperatur 220°C). Der Ester-Umsatz betrug 99,5 %, die 1,6-Hexandiolselektivität betrug über  
25 99 %.

Alternativ wurde die Esterfraktion in einer zweistufigen Reaktor-  
kaskade (1. Reaktor 2,5 l Katalysator, Rieselfahrweise, 250 bar, Produktrückführung : Zulauf = 10 : 1, 220 - 230°C; 2. Reaktor  
30 0,5 l Katalysator, Rieselfahrweise gerader Durchgang, 260 bar, 220°C) kontinuierlich hydriert. Als Katalysator wurde ein zuvor bei 180°C aktivierter Katalysator aus CuO (60 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 %) und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 %) eingesetzt. Die Zulaufmenge betrug 1 kg/h. Bei 99,5 % Umsatz betrug die Hexandiol-Selektivität über 99 %.

35

Stufe 6 und 7:

4,0 kg des Hydrieraustrags aus Stufe 5 wurden fraktioniert destilliert (Destillationsblase mit aufgesetzter 70 cm Füll-  
40 körperkolonne, Rücklaufverhältnis 2) Bei 1013 mbar wurde 1 kg Methanol abdestilliert. Nach Anlegen von Vakuum (20 mbar) destillierten überwiegend die 1,2-Cyclohexandiole und 1,5-Pentandiol ab. Danach (Sdp. 146°C) destillierte 1,6-Hexandiol mit einer Reinheit von 99,8 % ab. (Restgehalt überwiegend 1,5-Pentandiol.)

45



## Stufe 8:

1,9 kg des Sumpfaustrages der Stufe 4 wurden mit 3,8 kg Methanol und 3,8 g Tetra-i-propyltitanat versetzt und kontinuierlich in einem 1 m langen, 440 ml fassenden Rohrreaktor, der mit 3 mm V2A-Ringen gefüllt war, umgesetzt. Die mittlere Verweilzeit betrug ca. 2 h.

## Stufe 9:

10

Der Austrag aus Stufe 8 wurde analog der in Stufe 3 beschriebenen Apparatur fraktioniert destilliert. Bei 65°C Kopftemperatur wurden 3,5 kg abdestilliert (überwiegend Methanol). Im Sumpf verblieben 2,2 kg.

15

## Stufe 10:

Der Sumpf aus Stufe 9 wurde analog Stufe 4 bis zu einer Sumpftemperatur von 160°C fraktioniert destilliert. Als Destillat wurden 1,3 kg erhalten, das direkt hydriert oder in die Stufe 4 zurückgeführt werden kann. Zusammensetzung: 52 % 6-Hydroxycapronsäuremethylester, 31 % Adipinsäuredimethylester, 5 % Glutarsäuredimethylester, 4 % 5-Hydroxycapronsäuremethylester sowie eine Vielzahl weiterer, mengenmäßig unbedeutender Komponenten.

25

## Stufe 11:

7 kg des Kopfproduktes der Stufe 3 wurden an einer 20 cm Füllkörperkolonne bei 1015 mbar fraktioniert destilliert. Es wurden 0,8 kg Vorlauffraktion bei 59-65°C Kopftemperatur erhalten, die neben vorwiegend Methanol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monomethylester enthielt. Bei 65°C Kopftemperatur wurden 5,6 kg Methanol mit einer Reinheit > 99 % erhalten. Der Sumpf (0,6 kg) bestand überwiegend aus Wasser.

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hexandiol-1,6 aus einem Adipin-  
5 säure, 6-Hydroxycapronsäure und geringe Mengen 1,4-Cyclo-  
hexandiole enthaltenden Carbonsäuregemisch, das als Neben-  
produkt bei der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cy-  
clohexanol mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen  
10 und durch Wasserextraktion des Reaktionsgemischs erhalten  
wird, durch Veresterung der Säuren und Hydrierung, dadurch  
gekennzeichnet, daß man
  - a) die in dem wäßrigen Dicarbonsäuregemisch enthaltenen  
15 Mono- und Dicarbonsäuren mit einem niedermolekularen  
Alkohol zu den entsprechenden Carbonsäureestern umsetzt,
  - b) das erhaltene Veresterungsgemisch in einer ersten  
Destillationsstufe von überschüssigem Alkohol und Leicht-  
20 siedern befreit,
  - c) aus dem Sumpffprodukt in einer zweiten Destillationsstufe  
eine Auftrennung in eine von 1,4-Cyclohexandiolen im  
wesentlichen freie Esterfraktion und eine zumindest  
25 den größeren Teil der 1,4-Cyclohexandiole enthaltende  
Fraktion durchführt,
  - d) die im wesentlichen von 1,4-Cyclohexandiolen freie Ester-  
fraktion katalytisch hydriert und
  - 30 e) in einer Reindestillationsstufe aus dem Hydrieraustrag  
in an sich bekannter Weise Hexandiol-1,6 gewinnt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
35 das Carbonsäuregemisch vor der Veresterung entwässert.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Veresterung mit Alkanolen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen  
durchführt.
- 40 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Veresterung mit Alkanolen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen  
durchführt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
45 man die Veresterung mit Methanol durchführt und in der  
Destillationsstufe (c) eine im wesentlichen von 1,4-Cyclo-  
hexandiolen freie Carbonsäuremethylesterfraktion am Kopf der

Kolonne und eine die Hochsieder und die 1,4-Cyclohexandiole enthaltende Sumpffraktion gewinnt und die Carbonsäuremethylesterfraktion in der Hydrierstufe (d) katalytisch hydriert.

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Veresterung mit n- oder i-Butanol durchführt und in  
der Destillationsstufe (c) die 1,4-Cyclohexandiole mit den  
Leichtsiedern über Kopf abtrennt und die Carbonsäurebutyl-  
ester als Seitenabzug oder als diese enthaltenden Sumpf ge-  
10 winnt und in der Hydrierstufe (d) katalytisch hydriert.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
aus dem den nicht umgesetzten Alkohol enthaltenden Kopf-  
produkt der Destillationsstufe (b) den Alkohol in reiner Form  
15 gewinnt und in die Veresterungsstufe (a) zurückführt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
das Sumpfprodukt der Stufe (c) zumindest teilweise einer er-  
neuten Veresterung unter weiterem Zusatz des nieder-  
20 molekularen Alkohols und eines Veresterungskatalysators  
unterwirft und in einer getrennten Destillationsstufe analog  
(b) und (c) auftrennt, oder erst nach Abtrennung der  
1,4-Cyclohexandiole die erneute Veresterung durchführt und  
die die Carbonsäureester enthaltende Fraktion in die Hydrier-  
25 stufe (d) einleitet.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
zur Hydrierung Katalysatoren verwendet, die als katalytisch  
aktive Hauptbestandteile Kupfer, Kobalt und/oder Rhenium ent-  
30 halten.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
zur Hydrierung Katalysatoren verwendet, die in der oxidischen  
Form die Zusammensetzung  $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$  besitzen, wobei  $a > 0$ ,  
35  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$ ,  $a > b/2$ ,  $b > a/4$ ,  $a > c$  und  $a > d$  gilt  
und x die zur Wahrung der Elektroneutralität pro Formelein-  
heit erforderliche Anzahl von Sauerstoffionen bezeichnet.

40

45

FIG.1

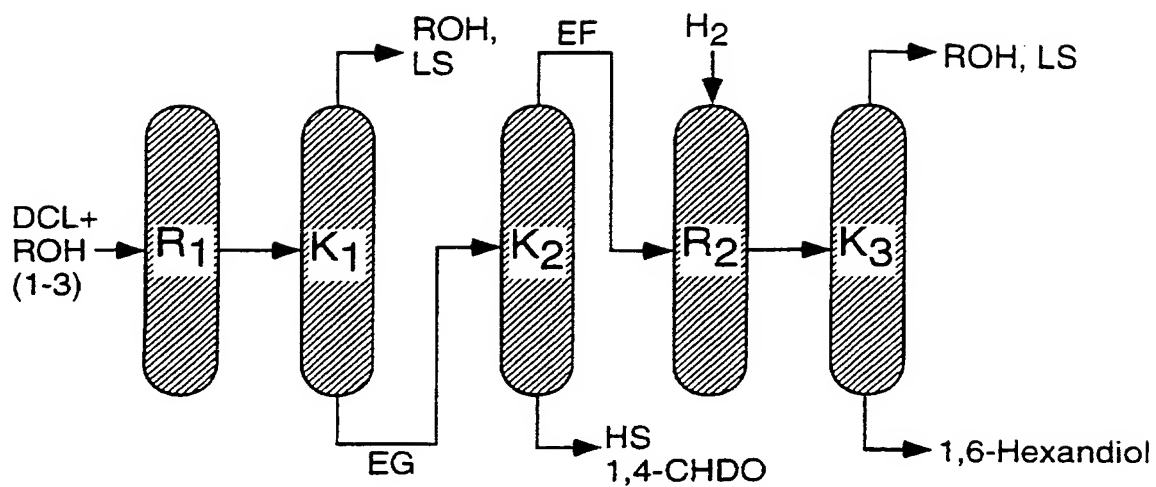


FIG.2

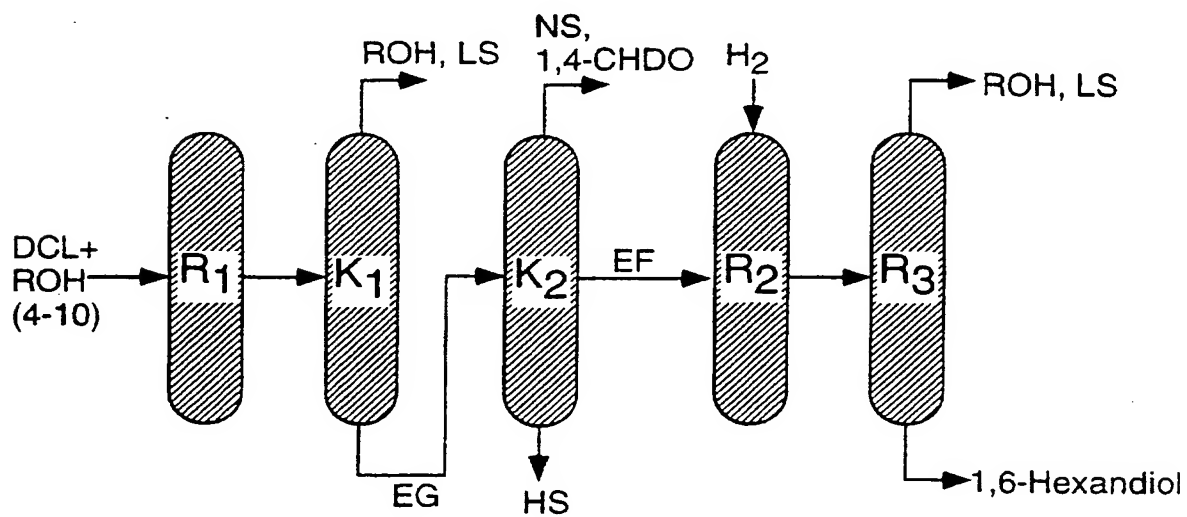
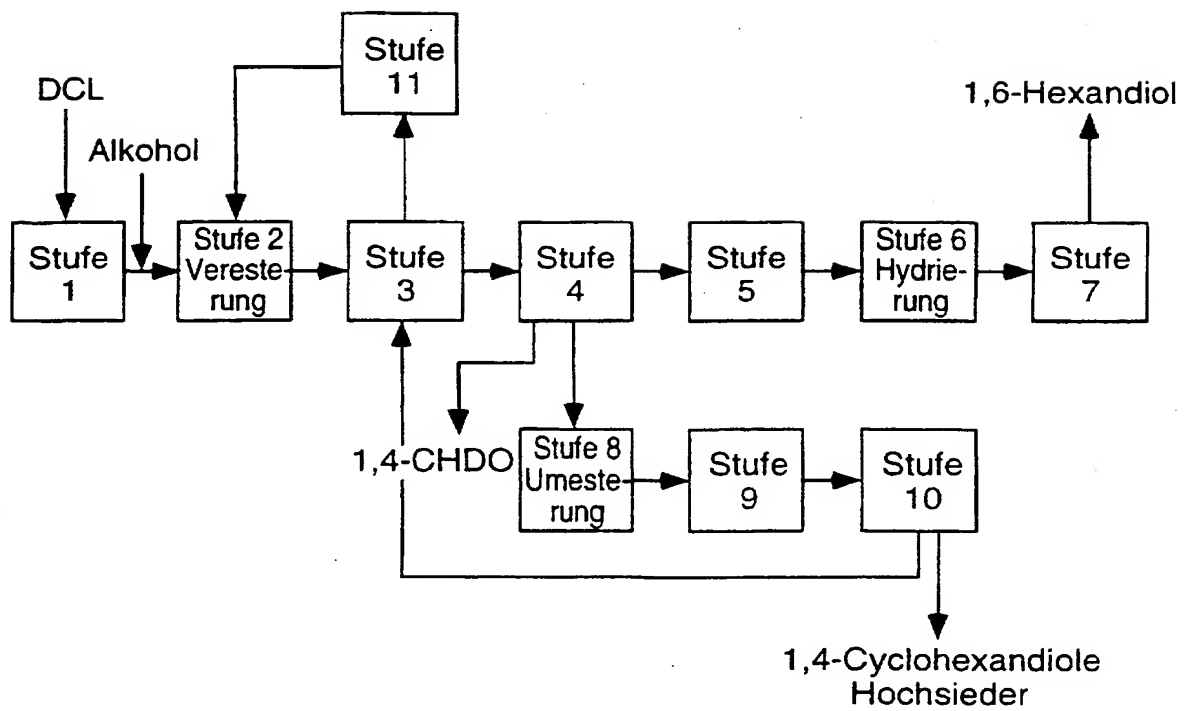


FIG.3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/00980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C29/149 C07C31/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 19 593 A (BASF) 8 November 1979 see the whole document ---	1
A	EP 0 661 255 A (UBE INDUSTRIES) 5 July 1995 see the whole document ---	1
A	EP 0 673 909 A (UBE INDUSTRIES) 27 September 1995 see the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 1997

Date of mailing of the international search report

29.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ternational Application No

PCT/EP 97/00980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2819593 A	08-11-79	NONE	
EP 661255 A	05-07-95	JP 7232068 A	05-09-95
		US 5536888 A	16-07-96
		JP 7233108 A	05-09-95
EP 673909 A	27-09-95	WO 9510497 A	20-04-95
		JP 7165643 A	27-06-95

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C29/149 C07C31/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 19 593 A (BASF) 8. November 1979 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 661 255 A (UBE INDUSTRIES) 5. Juli 1995 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 673 909 A (UBE INDUSTRIES) 27. September 1995 siehe das ganze Dokument -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. 05. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Abgaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In ☐ nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00980

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2819593 A	08-11-79	KEINE	
EP 661255 A	05-07-95	JP 7232068 A	05-09-95
		US 5536888 A	16-07-96
		JP 7233108 A	05-09-95
EP 673909 A	27-09-95	WO 9510497 A	20-04-95
		JP 7165643 A	27-06-95

**THIS PAGE BLANK (USPTO,**